

재활용 고밀도 폴리에틸렌의 가교에 의한 물성 향상 연구

이종록 · 이동근 · 홍순만* · 강호종†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터
(2006년 8월 9일 접수, 2006년 12월 11일 채택)

Enhancement of Physical Properties in Partially Crosslinked Waste High Density Polyethylene

Jong Rok Lee, Dong Gun Lee, Soon Man Hong*, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea
*Polymer Hybrid Research Center,
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea
(Received August 9, 2006; accepted December 11, 2006)

초록 : 재활용 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)에 perbutyl peroxide(PBP)를 첨가하여 반응 용융가공에 의한 가교 특성 및 물성 변화를 살펴보았다. 그 결과, 재활용 HDPE에 포함되어 있는 다양한 이물질의 성분을 EDS를 이용하여 분석하였으며 수지의 재활용 시 포함된 유, 무기물이 가교 반응에 영향을 미침을 확인하였다. 또한 물성 측정을 통해 재활용 가교 HDPE가 신재 HDPE와 비교하여 낮은 밀도, 용융엔탈피 그리고 높은 용융점도를 가짐으로 보아 상대적으로 신재 가교 HDPE에 비하여 가교가 더 잘 일어남을 알 수 있으며 이러한 재활용 HDPE의 가교 특성은 가교에 의한 재활용 HDPE의 기계적 물성 증가에 기여함을 확인하였다.

Abstract : The characteristics of crosslinking and physical properties in partially crosslinked waste high density polyethylene(HDPE) were studied by introducing reactive melt processing with perbutyl peroxide(PBP). It was found that impurities in waste HDPE affected the crosslinking kinetics. Decrease in density and heat of fusion were observed in partially crosslinked HDPE while its melt viscosity increased. It was explained that impurities in waste HDPE enhanced the crosslinking compared to pure HDPE. As a result, dramatic mechanical property improvement was achieved in the waste HDPE by crosslinking reaction.

Keywords : waste high density polyethylene, crosslinking, peroxide, physical properties.

서 론

폐플라스틱의 재활용은 지구 환경문제 해결과 함께 버려지는 폐기물을 재활용하여 재생품을 만들거나 새로운 에너지원으로 다시 사용하는 관점에서 고유가 시대의 석유자원 절약 및 보존이라는 중요한 의미를 갖는다. 하지만 국내에서는 소각이나 매립이 아닌 폐플라스틱의 재활용률은 약 20% 정도로 외국 선진국에 비해 현저히 낮은 수준에 머물고 있다.¹ 이러한 플라스틱의 낮은 재활용률은 일반적으로 재활용된 플라스틱이 순수 플라스틱에 비하여 현저한 낮은 물성을 갖기 때문이다. 따라서 폐플라스틱의 재활용을 활성화시키기 위해서는 재활용 플라스틱의 물성 저하를 최소화하거나 물성을 증가시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 매우 절실하다.

다양한 고분자 재료 중 재활용되고 있는 고분자 수지의 종류는 매

우 한정적이며 그 중 가장 대표적인 범용 고분자인 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)은 단순 혼합 재생을 통해서 극소수의 회사에서 재활용 HDPE 소재가 생산되고 있다.² 재활용 HDPE는 1차와 2차 가공에서의 열분해와 다양한 첨가제의 혼합에 의하여 순수 HDPE에 비해 그 고유 물성이 많이 감소됨을 피할 수 없고 따라서 이의 보강이 필수적이다. 일반적인 재활용 HDPE의 물성 보강은 무기/금속 필러 소재를 첨가하여 복합소재를 만드는 방법과³⁻⁵ ketone peroxide, peroxyketals, hydroperoxide, dialkyl peroxide, diacyl peroxide 등과 같은 유기 과산화물 가교제를 이용하여 HDPE를 부분 가교시키는 방법이 있다.⁶⁻⁹ 따라서 재활용 HDPE는 폐 HDPE의 수거 과정에서 자연적으로 포함되는 무기 및 금속 소재에 의한 물성 증가와 추가적으로 유기 과산화물 가교제를 첨가하여 HDPE 주사슬을 부분적으로 가교시켜 물성을 개선시킬 수 있을 것으로 예상된다. 일반적인 HDPE 가교는 구조 내에 가지의 수가 많지 않아서 LDPE, LLDPE 등과 블렌드하여 가교하지만¹⁰⁻¹² 재활용 HDPE의 경우에

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

는 혼합 재생 시 포함되어 있는 다양한 유기 및 무기물에 의하여 가교 효과 및 이에 따른 물성변화를 고려하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 재활용 HDPE에 가교제로 유기 과산화물을 첨가하여 반응 용융가공 시 가교 조건에 따른 가교특성과 기계적 물성, 밀도 변화, 열적 특성 그리고 유변 특성을 고찰하여 이를 부분 가교된 순수 HDPE의 물성과 비교하여 보았다.

실 험

재료 및 시료 제조 본 연구에서 사용된 재활용 HDPE(RG)는 삼일기연(주)에서 공급 받아 사용하였으며 순수한 HDPE는 MI가 0.24인 삼성토탈(주) HDPE(P200A)를 사용하였다. Table 1에 재활용 HDPE와 순수 HDPE의 기초물성을 나타내었다. 연구에 사용된 재활용 HDPE에 재활용품 수거과정에서 포함된 유기 및 무기 성분을 알아보기 위하여 energy dispersive X-ray spectrometer(model : JEOL 85S)를 이용하여 이를 분석하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 부분가교 HDPE를 제조하기 위하여 시그마알드리치로부터 perbutyl peroxide(PBP)를 구입하여 가교제로 사용하였다. 순수 및 재활용 HDPE에 가교제를 0.1~0.3 wt% 혼합하기 위하여 HAAKE사의 internal mixer(model : Rhomix 600P)를 사용하였으며 이 때 가공 온도와 시간

은 150 °C와 5~20분으로 각각 달리하여 가교반응을 유발시키는 반응 용융가공을 수행하였다. 용융가공 중 가교반응 발생의 확인은 internal mixer에서 가공시간에 따른 토크의 변화로 측정하였다.

가교 재활용 HDPE의 물성 측정. 가교된 재활용 HDPE의 물성은 LLOYD사의 만능재료시험기(UTM model : LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 이들의 기계적 물성을 측정하였다. 재활용 HDPE 내에 포함되어 있는 유기 및 무기물질에 의한 HDPE의 내충격성 변화를 측정하기 위하여 Rheometrics사의 고속충격강도 측정기(high rate impact tester model : RIT)와 강도를 측정하기 위하여 로크웰 경도계(rockwell model : DTR-300)를 사용하였다. 비중법을 이용한 재활용 HDPE의 밀도 측정과 Instron사의 용융모세관 점도측정기(model 3211)를 사용하여 용융 점도를 함께 측정함으로써 가교제의 첨가에 의한 재활용 HDPE의 가교 정도를 확인하였다. 가교된 재활용 HDPE의 열적 특성은 시차주사열량계(Mettler model : DSC-822^o)를 사용하였으며 이때 시료의 무게는 5~10 mg으로 하였으며 질소기류 하에서 10 °C/ min의 승온 속도로 상온에서 200 °C까지 scanning하였다.

결과 및 토론

반응 용융가공에 의한 재활용 HDPE의 가교 Figure 1은 재활용 HDPE의 EDS spectra이다. 그림에서 보는 바와 같이 재활용 HDPE의 수거 과정에서 혼입된 다양한 이물질이 포함되어 있는 것을 확인할 수 있으며 그 성분은 Si, Ti, Al, Ca 순으로 존재함을 알 수 있다. 이들 성분 중 Si가 가장 많음을 확인할 수 있으며 이는 HDPE가 토양에 방치되어 수거과정에서 규사성분이 HDPE와 함께 유입되고 이들이 재활용 HDPE 펠렛을 만드는 압출과정에서 HDPE와 함께 혼합된 것으로 추정된다. 이들의 정량적인 함량 측정을 위하여 재활용 HDPE를 기공 크기가 50 μm 이하인 철망에 넣어 100 °C로 가열한 xylene에 24시간 담근 후 무게를 측정할 결과 원래 무게에 비해 10 wt% 정도 잔류하는 것으로 보아 재활

Table 1. Physical Properties of Virgin and Waste High Density Polyethylene

Physical properties of HDPE	Virgin	Waste
Density (g/cm ³)	0.9610	0.9552
T _m (°C)	120.92	131.33
Heat of fusion (J/g)	171.6	166.1
Shear viscosity at 4.6 sec ⁻¹ (Poise)	72660	65380
Hardness (N)	49.8	42.3
Impact strength (N-J/mm)	970.0	1510.0
Average max. strength (N)	350.16	291.6
Average elongation at break (%)	743.7	778.9

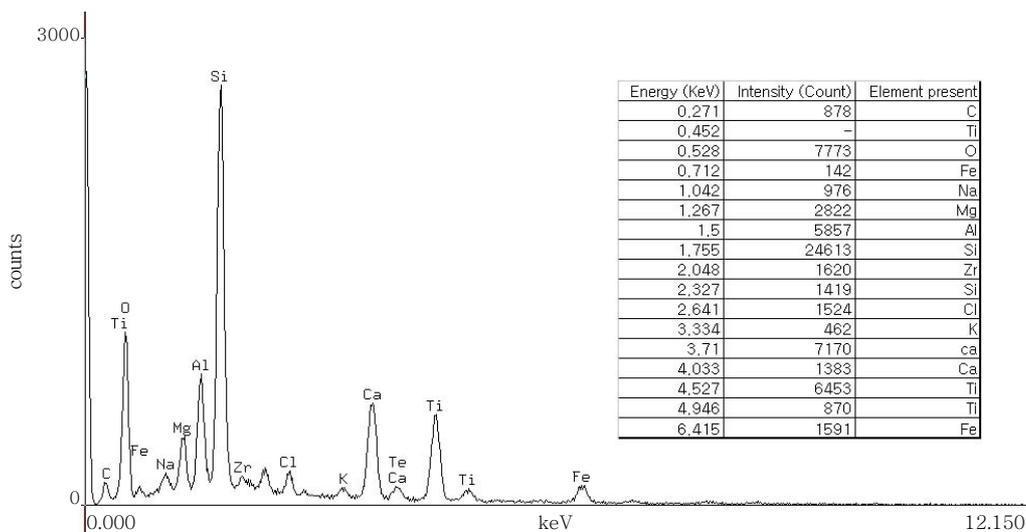


Figure 1. EDS spectra of waste HDPE.

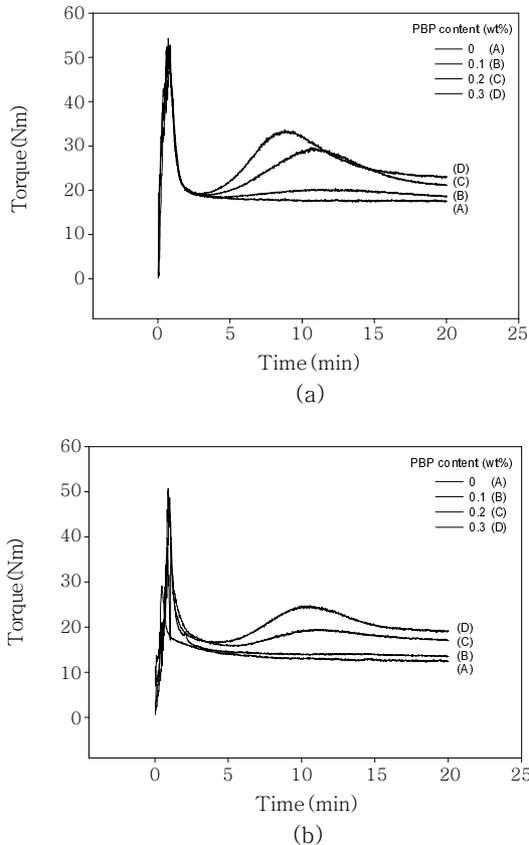


Figure 2. Torque variation in (a) virgin HDPE and (b) waste HDPE with crosslinking agent during the reactive mixing process.

용 HDPE에 포함된 이물질의 함량이 10 wt% 정도임을 알 수 있었다. 이러한 이물질은 재활용 HDPE의 최종 물성에 변화를 주며 아울러 가교제의 첨가 시 HDPE의 가교에도 직접적으로 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Figure 2(a)와 (b)에 150 °C에서 순수 HDPE와 재활용 HDPE의 반응 용융가공 시 internal mixer 내부에 걸리는 토크 값을 첨가된 가교제의 함량에 따라 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제를 첨가하지 않은 경우 HDPE 펠렛의 완전 용융까지의 높은 점도에 의한 토크의 증가를 보이며 용융이 완료되면 토크가 감소되고 일정한 값을 유지함을 알 수 있다. 이와는 달리 가교제가 첨가되면 믹싱 시간에 따른 토크가 증가되는 것을 확인할 수 있으며 가교제의 함량이 증가됨에 따라 토크의 증가가 두드러짐을 확인할 수 있다. 가교제의 첨가에 따른 토크의 증가는 PBP가 열분해되어 HDPE에 라디칼을 형성시키고 이들 라디칼이 가교 결합을 시작하면 HDPE에 부분 망상구조가 형성되어 용융 점도가 증가되기 때문이다. 반응시간이 지남에 따라 토크는 다시 감소함을 보이는데 이러한 현상은 믹싱 시간이 증가함에 따라 viscous heating에 의한 부분 가교된 HDPE의 점도 감소에 기인된 것이라고 사료된다.

순수 HDPE와 재활용 HDPE의 토크 변화를 살펴보면 재활용 HDPE가 상대적으로 낮은 토크를 보이며 동시에 가교제의 첨가에 의한 토크 값의 증가 또한 상대적으로 작음을 알 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 PBP를 0.1 wt% 첨가하여 반응 용융

Table 2. Effect of Crosslinking Agent Content on Crosslinking Time and Maximum Torque in Virgin and Waste High Density Polyethylene

Crosslinking time & Max. torque	Virgin		Waste		Virgin		Waste	
	PBP (wt%)		0.1	0.1	0.2	0.2	0.3	0.3
t_{50} (min) ^a	13.0	14.0	10.5	11.0	9.3	10.2		
t_{90} (min) ^b	20.0	20.0	16.2	11.2	15.9	15.2		
t_{max} (min) ^c	13.3	14.8	10.7	11.4	9.4	10.9		
T_{max} (Nm) ^d	20.3	14.2	28.4	19.3	30.9	26.6		

^aTime at 50% crosslinking. ^bTime at 90% crosslinking.

^cTime at maximum torque. ^dMaximum torque.

시키면 최대 토크값(T_{max})에 이르는 시간(t_{max})은 순수 HDPE가 13.3분, 재활용 HDPE의 경우 이보다 늦은 14.8분에서 최대가 됨을 확인할 수 있다. 이러한 t_{max} 는 가교제의 함량이 증가할수록 빨라짐을 알 수 있다. 이는 전보에서¹³ 보고된 바와 같이 150 °C에서 PBP가 3분부터 열분해가 일어나기 시작하고 15분 후 60%의 가교제가 분해되고 더 이상의 분해가 일어나지 않음에 따라 8~15분 정도에서 가교반응이 극대화됨을 알 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 순수 HDPE의 경우가 재활용 HDPE에 비하여 T_{max} 값이 크고 t_{max} 값이 짧음을 알 수 있다. 이는 순수 HDPE가 재활용 HDPE보다 가교가 더 빨리 일어남을 알 수 있으나 Table 1에서 보는 바와 같이 순수 HDPE의 기본 용융점도가 재활용 HDPE보다 높음에 따라 토크의 값이 더 크다는 것만으로는 가교 반응이 더 많이 일어났다고 단정하기는 어려운 것으로 사료된다. Table 2에 순수 HDPE와 재활용 HDPE에 PBP를 가교제를 첨가하는 경우 50%의 가교가 일어나는 시간(t_{50}) 및 90%의 가교가 일어나는 시간(t_{90})을 T_{max} , t_{max} 과 함께 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 가교제의 함량이 증가될수록 T_{max} 값은 증가되면 t_{50} 과 t_{90} 값은 감소되는 것으로 보아 가교제의 함량 증가가 가교를 촉진시킴을 알 수 있다. 또한 재활용 HDPE가 순수 HDPE에 비하여 상대적으로 낮은 T_{max} 값과 긴 t_{max} 값과 t_{50} 값을 갖는 반면 t_{90} 값은 짧아짐을 알 수 있다. 이는 재활용 HDPE의 경우, Figure 1에서 확인된 바와 같이 재활용 HDPE에 포함되어 유기 및 무기물질에 영향에 의하여 초기에는 가교가 천천히 일어나나 t_{90} 값의 감소되는 것으로 보아 순수 HDPE에 비하여 가교의 진행이 빨리 완료됨을 알 수 있다.

가교 재활용 HDPE의 물성변화. Table 1에서 보는 바와 같이 순수 HDPE와 재활용 HDPE의 기본 물성이 현저히 다름을 알 수 있으며 이는 재활용에 따른 열분해, 불순물의 첨가에 따른 HDPE의 물성변화와 아울러 사용 HDPE의 등급의 차이에 의한 결과로 해석할 수 있다. 전반적인 물성은 재활용 HDPE가 떨어지는 것을 확인할 수 있으나 충격강도는 재활용 HDPE가 상대적으로 우수함을 알 수 있다. 이는 재활용 HDPE에 포함됨 불순물이 충격강도의 향상에 기여하기 때문이다. 반응 용융가공에 의하여 재활용 HDPE에 부분 가교 반응이 일어났음을 확인하기 위하여 용융가공 후 재활용 HDPE의 밀도, 열적 특성 그리고 유연 특성을 측정하여 Figure 3에서 Figure 5에 나타내었다. 본 연구에서는 Table 1에서 확인된 바와 같이 순수 HDPE와 재활용 HDPE의 기본 물성이 차이 남에 따

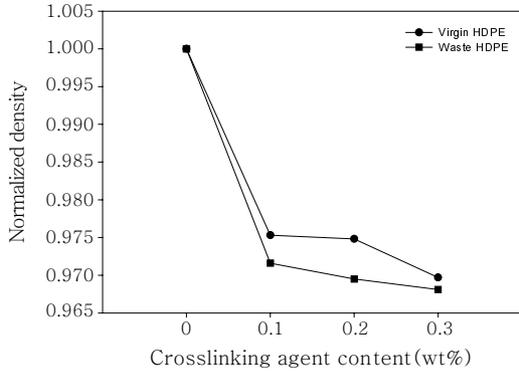


Figure 3. Normalized density of partially crosslinked virgin and waste HDPE as a function of PBP content.

라 가교 후 이들 물성의 상호 비교가 어렵기 때문에 각각의 가교 HDPE의 물성을 가교 전의 HDPE의 물성으로 나누어 즉, 가교전의 순수 HDPE 및 재활용 HDPE의 물성을 1.0으로 보았을 때 가교에 따른 이들의 물성 변화를 normalize하여 도시하여 나타내었다.

Figure 3에 가교제의 함량에 따른 HDPE의 밀도 변화를 나타내었다. Table 1에서 확인된 바와 같이 재활용 HDPE의 밀도가 순수 HDPE에 비하여 다소 낮음을 알 수 있으나 커다란 차이가 없음을 보인다. 가교제가 첨가됨에 따라 순수 및 재활용 HDPE 모두 밀도가 감소되며 가교제의 함량의 증가에 따라 추가적인 밀도 감소가 있는 것을 확인할 수 있으나 이들의 변화는 3% 미만으로 매우 작음을 알 수 있다. 이는 가교제가 첨가됨에 의하여 가교 반응이 일어나 HDPE의 주사슬을 부분 가교시킴에 따라 HDPE의 결정 형성을 초래하며 그 결과, 밀도가 감소되는 것을 알 수 있다. 이러한 밀도의 변화는 순수 HDPE보다 재활용 HDPE에서 더 큰 것으로 보아 재활용 HDPE에 포함되어 있는 다양한 이물질이 과산화물 가교제의 가교 반응에 영향을 미쳐 결정화도 감소를 초래한 결과로 사료된다. Figure 4에 부분 가교된 HDPE의 열적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제의 함량이 증가할수록 용융온도와 용융 엔탈피가 감소됨을 알 수 있다. 이는 앞에서 실험한 밀도의 변화에서와 같이 HDPE의 부분 가교에 따른 결정영역의 감소에 따른 결과로 해석할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 용융온도의 경우 순수 HDPE가 재활용 HDPE보다 더 감소되어 상대적으로 영향이 작은 반면 용융 엔탈피는 그 반대 현상을 보임을 알 수 있다. 재활용 HDPE의 가교에 의한 용융온도 변화가 적은 이유는 재활용 HDPE에 포함되어 있는 무기/금속 물질에 의하여 순수 HDPE에 비하여 상대적으로 열 안정성이 우수하기 때문이다. 재활용 HDPE의 가교에 따른 급격한 용융 엔탈피의 변화는 재활용 HDPE에 포함되어 있는 무기/금속 물질의 영향에 의하여 재활용 HDPE의 가교 반응이 순수 HDPE에 비하여 더 많이 일어나 상대적으로 적은 결정 영역을 가짐에 기인된다. Figure 5에 PBP의 함량에 따른 용융점도를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제를 첨가하지 않은 HDPE와 비교하여 가교제의 함량을 증가시킬수록 용융점도는 증가하며 이러한 현상은 재활용 HDPE가 순수 HDPE에 비하여 더 두드러짐을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 부분 가교에 의한 용융점도의 증가로 주사슬간의 가교가 HDPE의 흐름특성을 방해하여

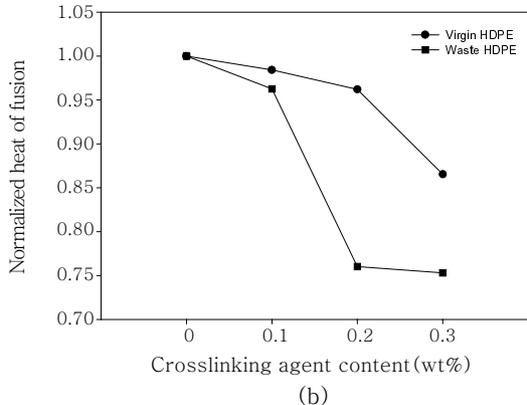
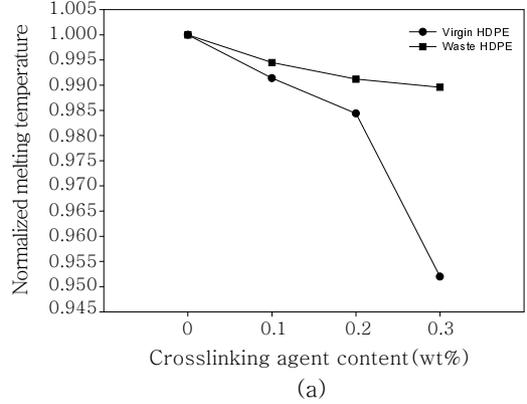


Figure 4. Normalized thermal properties of partially crosslinked virgin and waste HDPE : (a) melting temperature and (b) heat of fusion.

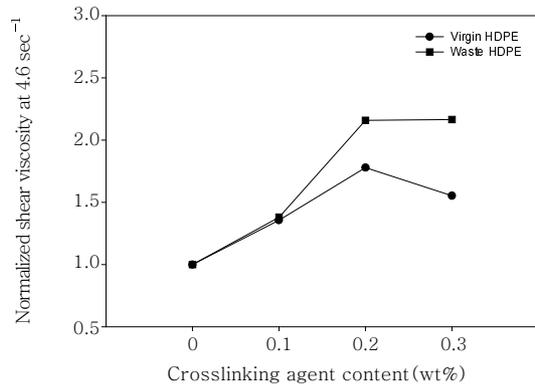


Figure 5. Normalized melt viscosity of partially crosslinked virgin and waste HDPE at shear rate 4.6 sec^{-1} .

높은 점도를 초래하기 때문이다. 따라서 재활용 HDPE의 용융점도가 순수 HDPE의 용융점도보다 높다는 것은 재활용 HDPE에서 순수 HDPE보다 더 가교가 잘 일어남을 반응한다. 이상의 밀도, 용융 엔탈피, 그리고 용융점도의 결과로부터 재활용 HDPE에 포함되어 있는 무기/금속 물질은 PBP에 의한 HDPE의 가교를 촉진시키는 인자로서 작용함을 확인할 수 있었다.

가교제의 함량 및 가공조건에 따른 기계적 물성. Figure 6에

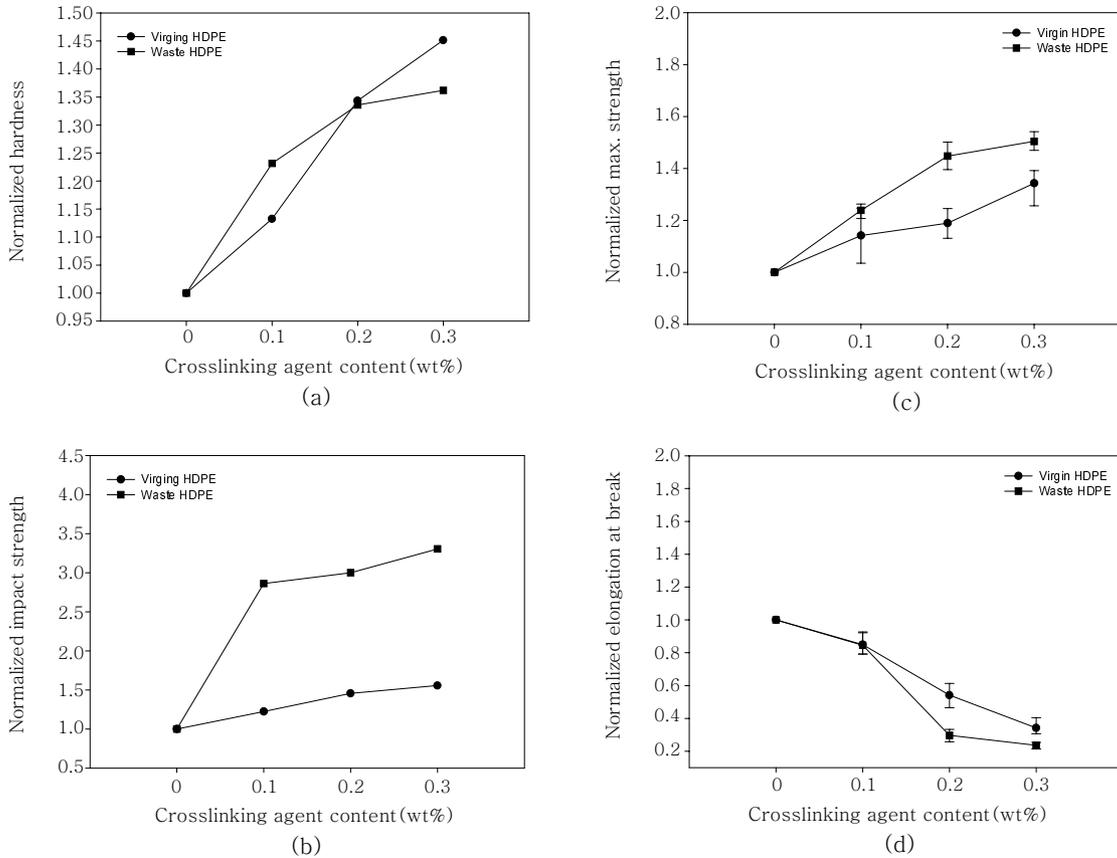


Figure 6. Normalized mechanical properties of partially crosslinked virgin and waste HDPE : (a) hardness, (b) impact strength, (c) max. strength, and (d) elongation at break.

PBP를 0.1~0.3 wt% 첨가하여 반응 용융가공한 재활용 HDPE의 기계적 특성을 순수 HDPE와 비교하여 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제 첨가에 의하여 hardness, 내충격성, 인장강도는 증가하는 반면 신율은 감소함을 알 수 있다. 이는 부분 가교에 의하여 HDPE에 형성된 망상구조에 따른 결과로 가교에 의한 강도는 증가되는 반면 주사슬의 유연성은 감소되어 신율은 감소되는 것을 알 수 있다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 hardness, 내충격성, 인장강도의 증가 특히, 내충격성의 증가는 재활용 HDPE가 순수 HDPE에 비하여 더 큼을 알 수 있는데 이는 앞의 재활용 HDPE의 가교에 의한 밀도, 용융 엔탈피, 용융점도 변화에서 확인된 바와 같이 재활용 HDPE에 포함되어 있는 이물질의 영향으로 재활용 HDPE가 순수 HDPE에 비하여 가교가 더 잘 일어나기 때문인 것을 확인할 수 있다. 이상의 결과로부터 재활용 HDPE의 사용에 있어서 가장 큰 문제점으로 지적되고 있는 기계적 물성저하를 최소화하는 방법으로 과산화물에 의한 부분가교를 도입함으로써 순수 HDPE에 비해 물성이 떨어져 이를 대체하여 사용하기 힘들었던 재활용 HDPE의 경우 과산화물 가교제를 이용한 반응 용융가공에 의하여 부분 가교가 가능하고 그 결과, 순수 HDPE보다 더 우수한 기계적 강도를 가지는 재활용 HDPE를 제조할 수 있었다. 따라서 이러한 방법으로 순수 HDPE를 대체하여 재활용 HDPE를 사용함으로써 자원 재활용에 더 많은 기여를 할 수 있을 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 과산화물 가교제를 이용한 재활용 HDPE의 반응 용융가공 시 가교제의 함량과 종류 그리고 가공 조건이 가교된 HDPE의 물성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) PBP를 재활용 HDPE에 첨가하였을 경우, internal mixer 내의 토크 값의 증가에 의하여 재활용 HDPE에 부분 가교반응이 일어남을 알 수 있었으며 순수 HDPE에 비하여 초기의 가교반응은 느리나 가교가 더 빨리 완료됨을 확인할 수 있었다.
- 2) 가교 재활용 HDPE는 순수 가교 HDPE에 비하여 낮은 밀도, 낮은 용융 엔탈피 그리고 높은 점도를 가짐에 따라 재활용 HDPE에 포함되어 있는 이물질들이 가교 반응을 촉진하여 순수 HDPE에 비하여 가교가 잘 일어남을 알 수 있었다.
- 3) PBP를 사용하여 HDPE를 가교시켰을 경우 인장강도, 경도, 충격강도는 증가하는 반면 신율은 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 순수 HDPE보다 재활용 HDPE에서 두드러짐을 확인하여 PBP에 의한 가교가 재활용 HDPE에서 더 잘 일어남을 다시 한번 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 프론티어 사업을 통한 산업폐기물재활용 기술개발 사업단의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. H. Lee, *Polymer Sci. and Tech.*, **13**, 3 (2002).
2. K. C. Kim, *Polymer Sci. and Tech.*, **4**, 1 (1993).
3. M. Tanniru, Q. Yuan and R. D. K. Misra, *Polymer*, **47**, 2133 (2006).
4. Q. Fu and G. Wang, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 94 (1992).
5. G. Levita, A. Marchetti, and A. Lazzeri, *Polym. Composite*, **10**, 39 (1989).
6. T. S. Kang and C. S. Ha, *Polym. Test.*, **19**, 773 (2003).
7. A. G. Andreopoulos and E. M. Kampouris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 31 (1986).
8. I. Chodak, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 1165 (1995).
9. M. Lazar, R. Rado, and J. Rychly, *J. Adv. Polym. Sci.*, **95**, 149 (1990).
10. P. J. Hendra, A. J. Peacock, and H. A. Williams, *Polymer*, **28**, 705 (1987).
11. S. P. Chun, *J. Plast. Film Sheeting*, **8**, 37 (1992).
12. I. Sakurada, *Radiat. Phys. Chem.*, **14**, 23 (1979).
13. J. R. Lee, D. G. Lee, S. M. Hong, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **29**, 4 (2005).